

WATER-BASED COATING COMPOSITION

Patent Number: JP58067766
Publication date: 1983-04-22
Inventor(s): TAIRA SAKAO; others: 02
Applicant(s):: NIPPON PAINT KK
Requested Patent: ☐ JP58067766
Application Number: JP19810167456 19811019
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D5/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a water-based slurry paint composition having excellent storage stability and coating property, by dispersing fine powder of a resin, an aqueous solution of a resin and an aqueous emulsion of a resin in an aqueous medium in the presence of powdered emulsion.

CONSTITUTION: The objective water-based coating composition can be prepared by dispersing (A) fine powder of a resin (preferably fine powder of epoxy resin, etc. having particle diameter of $\leq 100\mu$) and an aqueous solution and/or an aqueous emulsion of a resin in (B) an aqueous medium (preferably ion-exchanged water) in the presence of (C) powdered emulsion (dry powder obtained by drying synthetic resin emulsion e.g. by spray drying, etc.).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—67766

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 5/00

識別記号

庁内整理番号
6516—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 4 月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 水系塗料組成物

① 特 願 昭56—167456
② 出 願 昭56(1981)10月19日
③ 発 明 者 平坂男
東京都品川区南品川 4 丁目 1 番
15号日本ペイント株式会社内
④ 発 明 者 木下正勝
東京都品川区南品川 4 丁目 1 番

15号日本ペイント株式会社内
⑤ 発 明 者 阿部一敏
東京都品川区南品川 4 丁目 1 番
15号日本ペイント株式会社内
⑥ 出 願 人 日本ペイント株式会社
大阪市大淀区大淀北 2 丁目 1 番
2号
⑦ 代 理 人 弁理士 青山葆 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

水系塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. 粉末エマルションの存在下、樹脂微粉末と水性樹脂溶液および／または水性樹脂エマルションとを水性媒体に分散させたことを特徴とする水系塗料組成物。

2. 水性樹脂溶液を使用した上記第 1 項の組成物。

3. 水性樹脂エマルションを使用した上記第 1 項の組成物。

4. 水性樹脂溶液および水性樹脂エマルションを使用した上記第 1 項の組成物。

5. 樹脂微粉末：(粉末エマルション+水性樹脂溶液)が固形分重量比において 60 : 40 ~ 99.5 : 0.5 である上記第 2 項の組成物。

6. 樹脂微粉末：(粉末エマルション+水性樹脂エマルション)が固形分重量比において 55 : 45 ~ 99.5 : 0.5 である上記第 3 項の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水系塗料組成物、更に詳しくは、貯蔵安定性および塗装作業性に優れる水系塗料組成物に関する。

従来の水溶性塗料やエマルション塗料では、塗膜形成成分の樹脂を水中に溶解、乳化、分散させるために該樹脂が低分子量のものに限定され、そのために形成塗膜の各種性能が劣り、また塗装環境の変化により塗膜にタレ、ワキ等の問題を生ずるという塗装作業性にも劣っていた。この問題点の改良のために、例えば特開昭50-65531号に開示の如く水溶性塗料またはエマルション塗料に熱硬化性樹脂粉末とその硬化剤粉末を各別に混入分散させる技術が提供されている。しかし、この技術において水溶性塗料を使用する場合には、粉末の分散性良好で塗料の貯蔵時の沈殿発生を防止できるが、塗装時のタレが十分に改良できない。またエマルション塗料を使用する場合には、粉末の分散性や塗装時のタレを改良できるが、塗料貯蔵時の沈殿防止は充分でなく、更に上記粉末との

混合分散時にエマルジョン粒子が破壊されないように、該操作を低速で行わざるを得ず（例えばアイスパーでは1000～3000rpm以下）、そのために粉末の混合分散程度が良好でなく、塗料とした場合の貯蔵安定性が悪く（例えば粉末の沈殿、塗料表面のカワキを生じ）、また塗装作業性も劣る。

本発明者等はかかる問題点を解決するために鋭意研究を進めた結果、粉末エマルジョンを併用すればよいことを見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明の要旨は、粉末エマルジョンの存在下、樹脂微粉末と水性樹脂溶液および／または水性樹脂エマルジョンとを水性媒体に分散させたことを特徴とする水系塗料組成物に存する。

本発明で使用する粉末エマルジョンとは、自体公知のものであつて、合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥などの方法により乾燥し乾燥粉末としたものであり、加水して攪拌混合することにより容易にエマルジョンに復元できるものである。ガラス

合したものでよい。粉末の粒度としては、100ミクロン以下が好ましい。

本発明の水性樹脂溶液および水性樹脂エマルジョンとは、通常の水溶性塗料やエマルジョン塗料に使用される自体公知のものであつてよく、そのための樹脂としては例えばエポキシ樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、アクリル樹脂、マレイン化油、ポリブタジエン樹脂が挙げられる。これら水性樹脂溶液と水性樹脂エマルジョンは必要に応じて顔料、その他の添加剤（例：中和剤、分散剤）を含有してよく、また水性樹脂溶液にあつては樹脂水溶化のための剤（例：有機アミン類、有機酸類）を含有してよい。また、これら水性樹脂溶液と水性樹脂エマルジョンは、目的塗料組成物の系の安定性が維持され且つ樹脂相互間において相溶性を有する限りにおいて、各々単独のみならず、2種以上混合してまたは両者組合わせて使用されてよい。更に、これらの樹脂が上記粉体(A)と相溶

転移点、軟化点の低い樹脂エマルジョンについては、無機粉末（例：シリカ、クレー）を凝結防止のために入れた粉末エマルジョンを用いることが望ましい。市販品としては、例えばヘキスト合成製「モビニールパウダーSA」、「モビニールパウダーDM200」が挙げられる。この粉末エマルジョンは、その樹脂組成において後述の樹脂微粉末と相溶する樹脂から成るものを使用することが、塗膜性能上好ましい。

本発明の樹脂微粉末とは、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂等塗料一般に使用される通常の熱硬化性や熱可塑性の樹脂の微粉末を使用することができる。この樹脂微粉末には、塗料一般に使用される硬化剤、顔料、レベリング剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてよい。一般には、樹脂微粉末は組成物を溶融混練などの方法により均一に混合して微粉砕したものを用いるが、必要に応じて、樹脂微粉末と硬化剤微粉末を各別に製造し、乾式混

性を有することが必要ではあるが、架橋反応性は有していてもよくまた有していなくてもよい。

本発明において、上記粉末エマルジョンと樹脂微粉末と水性樹脂溶液および／または水性樹脂エマルジョンとは、それらの固形分重量比において、(1)水性樹脂溶液を使用する場合は、樹脂微粉末：（粉末エマルジョン+水性樹脂溶液）が60：40～99.5：0.5であり、(2)水性樹脂エマルジョンを使用する場合は、樹脂微粉末：（粉末エマルジョン+水性樹脂エマルジョン）が55：45～99.5：0.5であり、(3)水性樹脂溶液と水性樹脂エマルジョンを使用する場合は、樹脂微粉末：（粉末エマルジョン+水性樹脂エマルジョン+水性樹脂溶液）が55：45～99.5：0.5である割合で使用することが望ましい。但し、この場合、粉末エマルジョンが固形分全体の0.3%（重量%、以下同様）以上、3.5%以下であり、（水性樹脂エマルジョン+水性樹脂溶液）が固形分全体の0.2%以上で使用するが好ましい。なお、粉末エマルジョンの量が過少である場合、水性樹脂エマ

ルションが使用されると高速で樹脂粉末との混合分散時にエマルション破壊を起こし、また水性樹脂溶液が使用されると塗装作業性が水性樹脂溶液による効果しか得られないため、塗装時のタレ性の改良が充分得られなく、水性樹脂エマルション、水性樹脂溶液も使用量が少ない場合、塗装作業性、貯蔵安定性等の性能が劣る。また、粉末エマルションの量が過剰である場合、低分子量の樹脂が多くなるので性能低下になる。また、樹脂粉末の量が過少であると、低分子量の樹脂が多くなるので性能低下になり、また逆に過剰であると樹脂粉末の混合分散不良、塗料貯蔵時の樹脂粉末の沈殿を生じ易く、塗装時のガン先端に付着した塗料がカワキを生じ、それが被塗物へ付着することにより生ずるブツが出易くなる傾向がある。更に、上記四つの塗膜形成成分はそれらの固形分合計量100部(重量部、以下同様)に対して水性媒体900~40部となる割合で使用すればよい。当該割合は通常の塗料、特にスラリー状水分散塗料において一般に採用される条件に基づいて

適宜選定されてよい。

上記水性媒体としてはイオン交換水が好ましく、必要に応じて少量の水溶性有機溶剤(例:メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジメチルホルムアミド)を混入してよい。

上述の各塗膜形成成分を水性媒体に混合分散して目的塗料組成物を得るには、通常の分散手段(例:ディスパー、ゲートミキサー)を使用して常法に従って実施されてよい。例えば、(a)上述の全塗膜形成成分を同時に水性媒体に混入分散してよく、(b)樹脂粉末と粉末エマルションを通常の混合機(例:ヘンシェルミキサー、ブレンダー)にて乾式混合し、この混合物を水性樹脂溶液および/または水性樹脂エマルションまたはそれらと水性媒体との混合液に混入分散し、この分散液に必要なに応じて次いで水性媒体を混入すればよく、(c)上記乾式混合物を水性媒体に混入分散し、次いで

この分散液に水性樹脂溶液および/または水性樹脂エマルションを混入すればよく、(d)粉末エマルションと水性樹脂溶液および/または水性樹脂エマルションを水性媒体に混入分散し、次いでこの分散液に樹脂粉末を混入分散すればよい。

以上のようにして得られる本発明塗料組成物は貯蔵安定性および塗装作業性に優れたスラリー状水分散塗料である。

次に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。部とあるは重量部を意味する。

実施例1~8および比較例1

内容量2ℓの内面塗装缶に第1表に示す所定量のイオン交換水、粉末エマルションおよび水性樹脂エマルションを入れ、ディスパーにて1000rpmで5分間攪拌した。次いでこの中に同表に示す所定量の樹脂粉末を入れ、ガラス棒にて攪拌した後、ディスパーにて1000rpmで10分間攪拌することにより、スラリー状水分散塗料を得た。

これらのスラリー状水分散塗料の特性を第1表

に示す。表中、Aは粉末エマルション、Bは樹脂粉末、Cは水性樹脂エマルションを意味する。

第1表

	実 施 例								比 較 例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
イオン交換水量	495ℓ	450ℓ	490ℓ	450ℓ	450ℓ	495ℓ	450ℓ	450ℓ	450ℓ
使用粉末エマルジョンとその量	モビニールワッダーDM200① (5ℓ)	同 左 (50ℓ)	同 左 (50ℓ)	同 左 (10ℓ)	同 左 (5ℓ)	同 左 (150ℓ)	同 左 (50ℓ)	モビニールワッダーSA② (50ℓ)	—
使用水性樹脂エマルジョンとその量	酢酸ビニルエマルジョン③ (10ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (20ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (300ℓ)	同 左 (10ℓ)	アルキド樹脂エマルジョン④ (100ℓ)	同 左 (100ℓ)	酢酸ビニルエマルジョン③ (100ℓ)
使用樹脂微粉末とその量	熱硬化性エポキシ樹脂粉末⑤ (490ℓ)	同 左 (400ℓ)	同 左 (440ℓ)	同 左 (440ℓ)	同 左 (345ℓ)	同 左 (345ℓ)	同 左 (400ℓ)	熱硬化性ポリエステル樹脂粉末⑥ (400ℓ)	熱硬化性エポキシ樹脂粉末⑤ (450ℓ)
B/A/Cの固形分重量比	98/1/1	80/10/10	88/10/2	88/2/10	69/1/30	69/30/1	80/10/10	80/10/10	90/0/10
塗料固形分沈殿量⑦	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
塗料表面のカワキ⑧	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
高速攪拌後の塗料固形分沈殿量⑨	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	50%

なお、

①ヘキスト合成製粉末エマルジョン（特殊共重合樹脂）。

②ヘキスト合成製粉末エマルジョン（変性酢酸ビニル樹脂）。

③大日本インキ製「VONCOAT MA-195」、固形分50wt%。

④大日本インキ製「VONCOAT 6655」、固形分50wt%。

⑤エポキシ樹脂（シエル化学製「エピコート1004」）100部、ジシアンジアミド6部、2-メチルイミダゾール1部、酸化チタン（石原産業製「チタンR-820」）30部およびレベリング剤（モンサント製「モダフロー」）1部をヘンシエルミキサーで混合し、ブスコニーダー（スイス、ブス社製「PR-46」）で100℃で熔融混練し、平均粒径25ミクロンに機械粉碎した粉末。

⑥ポリエステル樹脂（スキヤド製「スキヤドナールP-2065」）50部、エポキシ樹脂「エ

ピコート1004」50部、酸化チタン「チタンR-820」30部およびレベリング剤（BASF製「アクロナール4F」）1部をヘンシエルミキサーで混合し、ブスコニーダー「PR-46」で100℃で熔融混練し、平均粒径25ミクロンに機械粉碎した粉末。

⑦塗料を直径3cm、高さ10cmの容器に入れ、ふたをして25℃にて貯蔵する。1週間後に沈殿の高さを測定し、 $(x\text{cm}/10\text{cm}) \times 100\%$ により沈殿量を求める。

⑧塗料固形分沈殿量の測定と同一条件で塗料を貯蔵し、そのときの塗料液面の状態を目視にて判定する。

◎：初期の状態と変わりなく、なめらかな液面。

×：液面が一部乾燥し、粉末が露呈している。

⑨塗料500ℓを内容量1ℓの内壁塗装缶に入れ、ディスパーにて10000rpmにて5分間攪拌した。その後⑦の塗料固形分沈殿量測定と同一条件にて測定する。

実施例9～17および比較例2～3

内容量2ℓの内面塗装缶に第2表に示す所定量のイオン交換水、粉末エマルジョンおよび水性樹脂溶液（および水性樹脂エマルジョン）を入れ、ディスパーにて1000rpmで5分間攪拌した。次いでこの中に同表に示す所定量の樹脂微粉末を入れ、ガラス棒にて攪拌した後、ディスパーにて1000rpmで10分間攪拌することにより、スラリー状水分散塗料を得た。

これらのスラリー状水分散塗料の特性を第2表に示す。表中、Dは水性樹脂溶液を意味し、A、BおよびCは前記と同意義。

第2表

	実 施 例									比 較 例	
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	2	3
イオン交換水量	497.5ℓ	495ℓ	450ℓ	425ℓ	495ℓ	490ℓ	445ℓ	445ℓ	400ℓ	450ℓ	400ℓ
使用粉末エマルジョンとその量	モビニールワ グーDM200 (2.5ℓ)	同 左 (50ℓ)	同 左 (5ℓ)	同 左 (75ℓ)	同 左 (2.5ℓ)	同 左 (50ℓ)	同 左 (5ℓ)	同 左 (5ℓ)	同 左 (50ℓ)	—	—
使用水性樹脂溶液とその量	アルキド樹脂 水溶液 ^④ (5ℓ)	同 左 (10ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (150ℓ)	同 左 (5ℓ)	同 左 (10ℓ)	同 左 (10ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (100ℓ)
使用水性樹脂エマルジョンとその量	—	—	—	—	酢酸ビニル エマルジョン ^⑤ (5ℓ)	同 左 (10ℓ)	同 左 (100ℓ)	同 左 (10ℓ)	同 左 (100ℓ)	—	酢酸ビニル エマルジョン ^⑤ (100ℓ)
使用樹脂微粉末とその量	熱硬化性エ ポキシ樹脂 粉末 ^⑥ (495ℓ)	同 左 (445ℓ)	同 左 (445ℓ)	同 左 (350ℓ)	同 左 (4925ℓ)	同 左 (440ℓ)	同 左 (440ℓ)	同 左 (440ℓ)	同 左 (350ℓ)	同 左 (450ℓ)	同 左 (400ℓ)
B/A/C/Dの固形分重量比	99/0.5/ 0/0.5	89/10 /0/1	89/1/ 0/10	70/15 /0/15	98.5/0.5 /0.5/0.5	88/10 /1/1	88/1/ 10/1	88/1/ 1/10	70/10/ 10/10	90/0/ 0/10	80/0/ 10/0
塗料固形分沈降量 ^⑦	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
塗料表面のカワキ ^⑧	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗料のタレ限界膜厚 ^⑨	90μ	97μ	92μ	98μ	90μ	95μ	92μ	92μ	97μ	43μ	98μ
高速攪拌後の塗料のタレ限界膜厚 ^⑩	90μ	96μ	93μ	96μ	90μ	95μ	92μ	91μ	98μ	43μ	45μ

なお、

⑩大日本インキ製「ウォーターゾールS-123」、固形分50wt%。

⑪リン酸亜鉛処理を施した0.8mm厚さ×90mm幅×300mm長さのSPC-1鋼板を垂直に吊し、この上にワイダー61（岩田塗装機製造塗装ガン、口径0.8mm）を用いて、5kg/cm²の圧力で塗料を吐出し、各膜厚の水準での塗板を作成する。これを170℃×30分間乾燥機で焼付け、タレを生じた最低の膜厚を測定し、タレ限界膜厚とする。

⑫塗料500gを内容量1ℓの内面塗装缶に入れ、ディスパーにて10000rpmにて5分間攪拌した。その後⑪の塗料のタレ限界膜厚と同一条件にて測定する。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 青山 稔（外1名）